

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：82718

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560018

研究課題名(和文)金を助触媒とした鉄シリサイド光化学ダイオード

研究課題名(英文)Iron disilicide photochemical diode with Au-promoter

研究代表者

秋山 賢輔(Akiyama, Kensuke)

神奈川県産業技術センター・その他部局等・研究員

研究者番号：70426360

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は鉄シリサイド半導体の禁制帯幅が0.80eV以下と狭いこと、及び光吸収係数が1eVで $1E+5$  /cm以上であることに着目し助触媒として金(Au)を担持した光化学ダイオードを作製し、光触媒効果としての水半分解による水素発生を検討した。

その結果、シリコン表面に金を導入し共晶反応による表面構造改質させた後に、有機金属気層成長(MOCVD)法で合成した鉄シリサイド半導体の結晶欠陥密度の低減をフォトルミネッセンス発光特性より確認した。さらに表面に鉄シリサイド微粒子をシリコン粉末表面に合成しその光触媒特性を評価した結果、紫外光、及び可視光照射下における水の半分解に起因した水素発生を確認した。

研究成果の概要(英文)：Semiconducting iron disilicide ( $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>) has been attracting a great deal of attention as a photo-detector and Si-based light emitter operating at wavelengths suitable for optical fiber communications. This is because  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> has a band gap less than 0.80 eV and a very large optical absorption coefficient over  $1E+5$  /cm at 1 eV. Moreover, this semiconducting material is composed of the elements that are naturally abundant and less toxic than the elements used in conventional compound semiconductors.

In this report, we report on the novel fabrication method of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> photochemical diode with Au electrode on the surface of Si powder by using metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) method which is general in semiconductor process technology. Moreover, we report on the hydrogen evolution over this photochemical diode under irradiation of not only UV but also visible light from formaldehyde aqueous solution.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：鉄シリサイド 光化学ダイオード 可視光 光触媒

## 1. 研究開始当初の背景

光触媒は日本の研究が先進する分野であり、水や空気清浄化技術等で利用され、人工光合成への期待もされるクリーン技術である。現状は太陽光の紫外領域での動作にとどまっており可視光応答が課題となっている。

一方、鉄(Fe)とシリコン(Si)で構成される鉄シリサイド( $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>)は、熱電素子材料として長い研究の歴史のあるシリサイド半導体であるが、良質な薄膜成長技術の飛躍的進展により光半導体としての基礎物性の理解と発光素子や受光素子、太陽電池への応用など広範囲な研究がわが国を中心に進められている。また、資源と環境の観点から、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>半導体は砒素(As)などの有毒元素を含まず(環境低負荷)、安全、かつ地殻に豊富(希少元素を含まない)な元素で構成されるいわゆる『環境にやさしい(光)半導体 = エコ機能性材料』としてその価値が再認識されている。

## 2. 研究の目的

本研究では $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の禁制帯幅が約 0.78eV と狭いこと、光吸収係数が 1eV で  $10^5\text{cm}^{-1}$  と大きいことに着目し、金(Au)を助触媒として担持した光化学ダイオードを作製し、可視光応答可能な光触媒の実現を目的とする。

光触媒効果による反応の内部因子には(1)結晶系、(2)表面積(粒径)、(3)結晶欠陥、(4)金属助触媒の担持量の制御が指摘されており、本研究は以下の2点について行った。

- 1) 良好な結晶品質を有す $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>微細結晶粒の合成方法。
- 2) 光触媒反応による水素生成。

## 3. 研究の方法

Auを触媒として担持した $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>光化学ダイオード構造の実現にむけて、単結晶Si基板表面をAu-Si共晶反応によって液相へと改質させ、化学気相成長(CVD)法でFeとSiを供給し $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>島状結晶粒の合成を検討した。室温にてSi単結晶表面へのAu堆積を真空下( $<5 \times 10^{-6}$  Torr)で蒸着法によって行い、基板とした。 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の合成には、実績を有する有機金属化学析出(MOCVD)法にて結晶成長を行った。FeとSiの出発原料にはカルボニル鉄[Fe(CO)<sub>5</sub>]とモノシラン(SiH<sub>4</sub>)を用いて、Auの堆積量、成長温度の検討を行った。得られた薄膜は4軸のゴニオメータを備えた高精度のX線回折評価装置を用いて結晶構造、配向の結晶完全性及び格子定数評価を行った。更に電子顕微鏡による微細構造解析、及びフォトルミネッセンス発光(PL)特性評価より結晶品質の評価を行った。

次に、最適化された成長条件にて、平均粒子径が45 $\mu\text{m}$ のSi粉末表面への $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>微細結晶粒の合成を行い、光触媒特性評価の試料とした。粉末試料はパイレックス製の反応セル

に封入し、室温にて攪拌させながらArガス雰囲気中で光照射を行った。この反応セルを内包した閉鎖循環系よりサンプリングしたガスをガスクロマトグラフィー分析し、発生ガスの評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1) Au コートした Si 基板上への $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 合成

図1にAuコートした(100)Si基板上へMOCVD法にて基板温度を変えて合成し、X線回折法による $\theta$ -2 $\theta$ スキャン・プロファイルを示す。800 $^{\circ}\text{C}$ では $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 001, 002, 003, 004面からの回折ピークが確認され、(001)に強配向した $\alpha$ 相の形成が示唆された。この $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>相は状態図において937 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で熱的に安定な金属相である。750 $^{\circ}\text{C}$ から380 $^{\circ}\text{C}$ の温度域では、それらの回折ピークとは別に $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 202/220, 404/440, 800面に起因した回折ピークが観察され $\alpha$ 相と半導体相の $\beta$ 相との混合相形成が示唆された。340 $^{\circ}\text{C}$ では $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>に起因した回折ピークはみられず、 $\beta$ 相のみの形成が確認された。Auコートした(100)Si基板上では、380 $^{\circ}\text{C}$ という従来報告されているよりも低温度での合成にも関わらず、(001)優先配向した $\alpha$ 相のシリサイド形成が確認された。AuコートしたSi表面は、370 $^{\circ}\text{C}$ 以上においてAu-Si共晶反応による液相が形成されることが考えられ、これが鉄シリサイド合成に大きく影響を及ぼしていると考えられる。実際、共晶温度以下の340 $^{\circ}\text{C}$ では $\alpha$ 相の形成は確認されなかった。

電子顕微鏡(SEM)による表面観察の結果、Si基板上に数 $\mu\text{m}$ からなる四角あるいはロッド上の島状結晶粒の形成が観察された。透過型電子顕微鏡による構造評価から個々の島状結晶は単結晶であることが確認された。

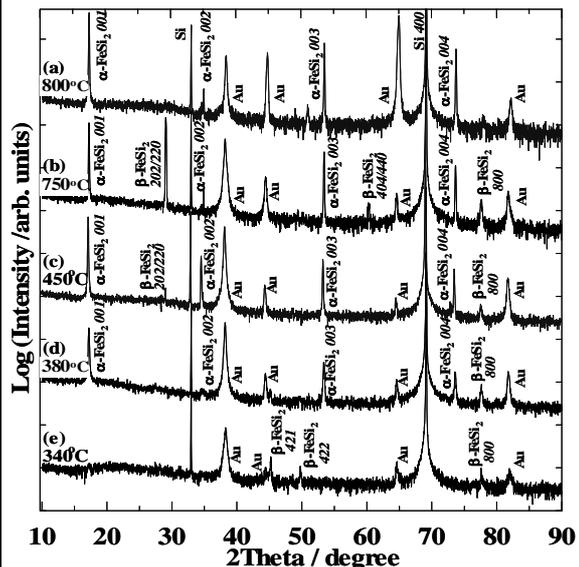


Fig. 1 (a) XRD  $\theta$ -2 $\theta$  scan profiles for silicides deposited on Si(100) substrates with 40-nm-thick Au layer at (a) 800 $^{\circ}\text{C}$ , (b) 750 $^{\circ}\text{C}$ , (c) 450 $^{\circ}\text{C}$ , (d) 380 $^{\circ}\text{C}$ , and (e) 340 $^{\circ}\text{C}$ .

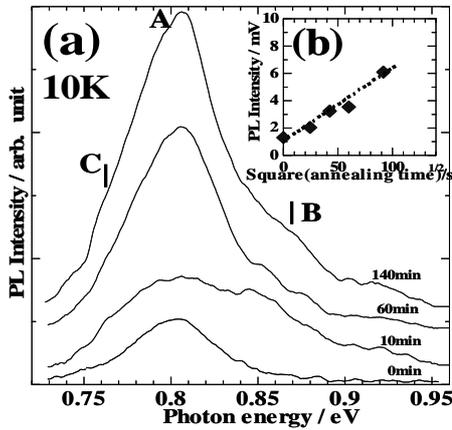


Fig. 2 (a) Photoluminescence spectra for silicides deposited at 750°C after post-annealing at 900°C for 0, 10, 60, and 140 min.

図2に基板温度 750 で堆積させた試料の PL スペクトルのポストアニール時間による変化を示す。ポストアニールは Ar 雰囲気にて 900 で行った。このポストアニール後においても $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> と $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の混合相は維持された。表面から直接励起した場合にはフォトルミネッセンス・ピークが観察されなかったものの、基板 Si 側から励起した場合にはポスト・アニール処理を施さずとも PL スペクトルが観測され、アニール時間の増加に伴って発光強度の増加が見られた。このピーク強度は、図 2 (b)に示すようにポストアニール時間の平方根に比例し、その発光強度の増大化がアニール中の拡散機構に起因することが示唆された。

(2)Si 粉末表面への $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 合成と光触媒特性評価

平均の粒子径が 45 $\mu$ m の Si 粉末に Au を室温で堆積させた後に MOCVD 法にて $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 結晶の合成を行った。基板温度を 750、堆積厚さが約 100nm の作製条件で合成を行った。図3に作製試料の X 線回折法による $\theta$ -2 $\theta$  スキャン・プロファイルを示す。基材の粉末 Si

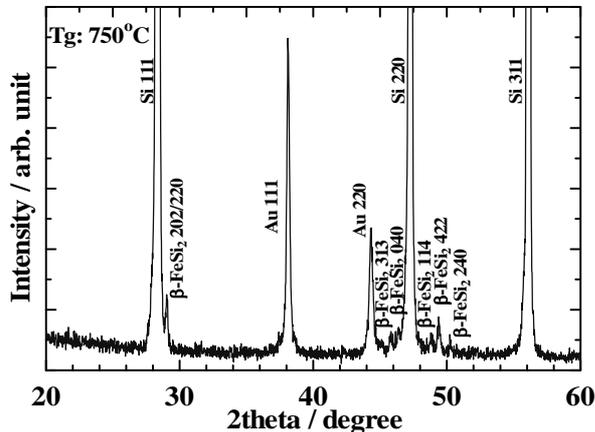


Fig. 3  $\theta$ -2 $\theta$  scan profile for the deposits on Si powder, that average diameter is 45 $\mu$ m.

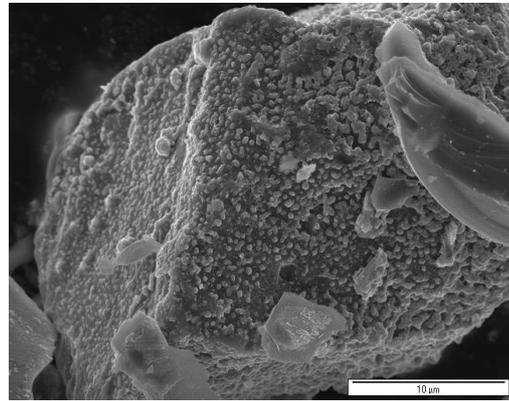


Fig. 4 SEM image of the surface of Si powder after MOCVD deposition.

の回折スペクトルとともに、堆積した Au、及び $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 相の 202/220 面及び 422 面に起因した回折ピークが観察され、Si 粉末表面への $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 合成が確認された。図4に示す電子顕微鏡像から、Si 粉末の表面に 200~400nm の粒径をもつ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 分散粒子の形成が確認された。

この粉末試料 70mg を 16wt%ホルムアルデヒド水溶液 10ml とともにパイレックス製の反応セルに封入し、室温にて攪拌させながら Ar ガス雰囲気中で 20mW/cm<sup>2</sup> の紫外光照射を行った。Fig. 5 に反応セルを内包した閉鎖循環系よりサンプリングしたガスをガスクロマトグラフィー分析した結果を示す。水素に起因したピークは Fig. 5 (a)に示すように光照射前には検出されないものの、Fig. 5 (b)に示すように 3 時間照射後においては明瞭に観察された。さらに、LED 光源による 440~650nm の可視光照射 (60mW/cm<sup>2</sup>) においても、水素の生成が観察され、この半導体の光触媒特性の可視光応答が確認された。

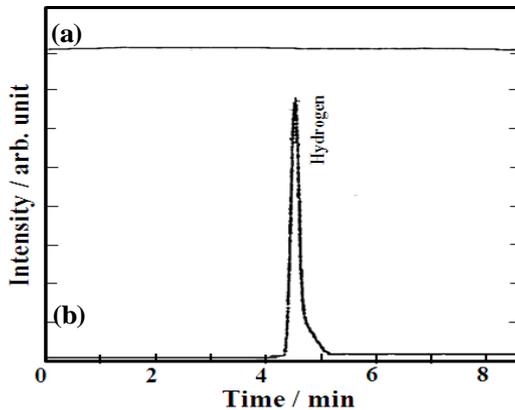


Fig. 5 Gas chromatography profile for gas in cell including the deposits on Si powder, (a) before and (b) after irradiation by 20mW/cm<sup>2</sup> UV light for 3 hours.

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 11 件)

K. Akiyama, S. Kaneko, Y. Hirabayashi, K. Yokomizo and M. Itakura, Photo-luminescence properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> grains on Si with coating Au layer, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 査読有, vol.18, 2011, 082015 1 - 4.

S. Kaneko, K. Akiyama, T. Ito, M. Yasui, T. Ozawa, M. Soga, Y. Motoizumi and M. Yoshimoto, Effect of post annealing on MgO thin film prepared on silicon(001) substrate in high oxygen pressure and high substrate temperature by pulsed laser deposition, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 査読有, vol.18, 2011, 022018 1 - 4.

Y. Kaneko, M. Suzuki, K. Nakajima, K. Kimura, K. Akiyama, Y. Harutsugu, H. Wakabayashi, T. Makino, Antireflection coatings with FeSi<sub>2</sub> layer: Application to spectrally selective infrared emitter, Physics Procedia, 査読有, vol.11, 2011, 71 - 74.

K. Akiyama, S. Kaneko, T. Ozawa, K. Yokomizo, and M. Itakura, Photoluminescence properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> on Cu- or Au-coated Si, International Conference on Nanotechnology, Optoelectronics and Photonics Proceedings, 査読有, vol.74, 2011, 90 - 92.

K. Akiyama, H. Funakubo and M. Itakura, 1.54 $\mu$ m luminescence of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> grown on Au-coated Si substrates, Materials Research Society Symposium Proceedings, 査読有, vol.1396, 2012, 85 - 90.

S. Kaneko, H. Torii, M. Soga, K. Akiyama, M. Iwaya, M. Yoshimoto and T. Amazawa, Epitaxial Indium Tin Oxide Film Deposited on Sapphire Substrate by Solid-Source ECR Plasma, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, vol.51, 2012, 01AC02 1-4.

K. Akiyama, H. Funakubo and M. Itakura, Epitaxial growth of (010)-oriented  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> film on Si(110) substrate, Materials Research Society Symposium Proceedings, 査読有, vol.1493, 2013, 407-412.

K. Akiyama, S. Motomura, G. Hayashi, H. Funakubo, and M. Itakura, Evaluation of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si-interface using Ag-coating on Si surface, Physica status solidi (c), 査読有, vol.10, 2013, 1684-1687.

K. Akiyama, A. Katagiri, S. Ogawa, M. Matsushima and H. Funakubo, Epitaxial growth of Mg<sub>2</sub>Si film on strontium titanate

single crystal, Physica status solidi (c), 査読有, vol.10, 2013, 1688-1691.

S. Motomura, G. Hayashi, M. Itakura and K. Akiyama, Microstructure analysis of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> grown on Ag-coated Si(001) substrate, Physica status solidi (c), 査読有, vol.10, 2013, 1815-1818.

S. Ogawa, A. Katagiri, M. Matsushima, K. Akiyama, Y. Kimura, H. Uchida and H. Funakubo, Electrical property of (110)-oriented non-doped Mg<sub>2</sub>Si films with p-type conduction prepared by RF-magnetron sputtering method, Journal of Electronic Materials, 査読有, vol.43, 2014, 2269-2273.

[学会発表](計 33 件)

Enhancement of 1.55 $\mu$ m Luminescence of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Grown from Solvent Phase by Cu-Si and Au-Si Eutectic Reaction on Si Substrate, 2011 Materials Research Society Fall Meetings.

半絶縁性 4H-SiC 基板上  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の電気伝導特性, 第 72 回応用物理学会学術講演会.

MgO Prepared on Si(001) Substrate: Epitaxial Film & Nano Cube, 第 72 回応用物理学会学術講演会

Au 及び Cu で表面改質した Si 基板上の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> からのフォトルミネッセンス発光, 59 回応用物理学関係連合講演会.

スパッタリング法を用いた Mg<sub>2</sub>Si 薄膜の作製と構造評価, 第 59 回応用物理学関係連合講演会.

Epitaxial Growth of Iron Silicide Thin Film on 4H-SiC, 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics.

Photoluminescence enhancement from  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> on Ag-coated Si, Solid State Devices and Materials 2012.

Preparation of highly Crystalline Mg<sub>2</sub>Si film by RF magnetron sputtering method, IUMRS International Conference on advanced Materials 2012.

Direct and indirect recombination radiation from  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> epitaxial film, 2012 Materials Research Society Fall Meetings.

MOCVD 法で合成した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜のフォトルミネッセンス発光特性, 第 73 回応用物理学会学術講演会.

スパッタリング法による Mg<sub>2</sub>Si 膜の配向制御とその評価, 第 73 回応用物理学会学術講演会.

Ag コートした Si 上への高品質鉄シリサイド薄膜の形成, 第 60 回応用物理学会学術講演会.

Ag コートした Si 上に成長させた  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>

- 薄膜の微細構造解析, 第 60 回応用物理学会学術講演会.  
 3C-SiC/Si(001)界面における積層欠陥の収差補正 TEM 解析, 第 60 回応用物理学会学術講演会.  
 スパッタリング法によるエピタキシャル Mg<sub>2</sub>Si 膜の作製, 第 60 回応用物理学会学術講演会.  
 スパッタリング法による Mg<sub>2</sub>Si 膜の作製と評価, 第 60 回応用物理学会学術講演会.  
 鉄シリサイド薄膜合成での結晶欠陥低減への試み, 第 21 回シリサイド系半導体研究会.  
 スパッタリング法による Mg<sub>2</sub>Si 膜の作製と評価, 第 51 回セラミックス基礎科学討論会.  
 スパッタリング法による Mg<sub>2</sub>Si 膜の作製と評価, 第 51 回セラミックス基礎科学討論会.  
 Photoluminescence enhancement from  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> on Ag-coated Si, Asia-Pacific Conference on Green Technology with Silicides and Related Materials 2013.
- 21 Microstructure analysis of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> grown on Ag-coated Si(001) substrate, Asia-Pacific Conference on Green Technology with Silicides and Related Materials 2013.
  - 22 Epitaxial Growth of Mg<sub>2</sub>Si Films by RF Magnetron Sputtering Method, Asia-Pacific Conference on Green Technology with Silicides and Related Materials 2013.
  - 23 (110)Si 基板上への鉄シリサイド薄膜のエピタキシャル成長, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会.
  - 24 Ag コート Si(100)基板上に形成した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の時間分解フォトルミネッセンス評価, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会.
  - 25 Ag コート Si 基板上に成長させた  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の微細構造解析, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会.
  - 26 スパッタ法により合成した高結晶性 Mg<sub>2</sub>Si 膜の電気特性, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会.
  - 27 p-type conduction in non-doped epitaxial Mg<sub>2</sub>Si thick films prepared by RF magnetron sputtering method, 2013 Materials Research Society Fall Meetings.
  - 28 スパッタリング法による Mg<sub>2</sub>Si エピタキシャル膜の作製と熱電特性, 第 52 回セラミックス基礎科学討論会.
  - 29 Si 粒子表面に形成した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の光触媒効果による水素生成, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会.
  - 30 HRTEM を用いた 3C-SiC/Si(001)界面における積層欠陥の解析, 物理学会 2013 秋季

大会.

- 31 3C-SiC/Si (001) epitaxial interface and stacking faults clarified by aberration-corrected transmission electron microscopy, Frontiers of aberration corrected electron microscopy conference 2013.
- 32 Si (001)基板上 3C-SiC エピタキシャル薄膜における積層欠陥発生プロセスの収差補正 TEM 解析, 物理学会第 69 回年次大会.
- 33 Growth of epitaxial Mg<sub>2</sub>Si thick films by RF sputtering method and their thermoelectric property. The 32nd International conference on Thermoelectrics.

〔図書〕(計 1 件)

前田佳均編著 秋山賢輔 他、袁華房、シリサイド系半導体の科学と技術、2014、250 頁

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称：光触媒複合材料  
 発明者：秋山賢輔 他  
 権利者：神奈川県  
 種類：特許  
 番号：特願 2011-072534  
 出願年月日：2011 年 3 月 29 日  
 国内外の別：国内

名称：鉄シリサイド半導体、鉄シリサイド半導体薄膜の製造方法、並びに発光素子及び受光素子  
 発明者：秋山賢輔 他  
 権利者：神奈川県  
 種類：特許  
 番号：特願 2014 - 28804  
 出願年月日：2014 年 2 月 18 日  
 国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等  
<http://www.kanagawa-iri.go.jp/kitri/kouhou/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

秋山 賢輔 (AKIYAMA KENSUKE)  
 神奈川県産業技術センター・化学技術  
 部・主任研究員  
 研究者番号：70426360